

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-294484

⑪ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)12月21日

C 02 F 1/44
5/08

E-8014-4D
7108-4D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 高濃度のシリカを含む水の逆浸透処理法

⑮ 特 願 昭61-138486

⑯ 出 願 昭61(1986)6月13日

⑰ 発 明 者 牛 越 健 一 兵庫県加古郡稲美町中村540-41

⑱ 発 明 者 光 上 義 道 神戸市須磨区竜ヶ台1-9-1 6-101号

⑲ 出 願 人 神鋼ファウダー株式 神戸市中央区脇浜町1丁目4番78号
会社

⑳ 代 理 人 弁理士 角田 嘉宏

明 細 書

1 発明の名称

高濃度のシリカを含む水の逆浸透処理法

2 特許請求の範囲

高濃度のシリカを含む水を逆浸透法により処理するため、逆浸透処理を2段階に分け、その第1段階においてはカルシウム、マグネシウム等の水の硬度成分を高率で除去するがシリカ分は殆んど通過する逆浸透膜を使用して逆浸透処理を行い、その第2段階においては第1段階処理水に少量のアルカリ剤を添加してPHを上げるか少量のスケール防止剤を添加するかしてシリカの析出を防止しながら逆浸透処理を行うことを特徴とする高濃度のシリカを含む水の逆浸透処理法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、シリカを多く含む水を原水として飲料水、工業用水、超純水製造用水等の脱塩水を製造する場合に使用される逆浸透処理方法に

関する。

(従来技術)

逆浸透処理を含むプロセスにより脱塩水を得ようとする場合に、火山系シラス堆積地域のように地域によつて原水中に多くのシリカが含まれることがある。この場合に逆浸透処理で問題になることは、逆浸透膜の濃縮水側においてシリカが濃縮され、溶解度を超える濃度となり、シリカが膜表面に析出することである。

一般に水に対するシリカの溶解度は、PH、水温等によつて影響され、例えばPH 7.0、水温25℃において約100 mg/lである。

前記のシリカの膜表面析出を回避乃至解決するため、従来技術では次のような方法がとられている。

(i) 例えば原水が50 mg/lのシリカを含むものとする、前記の溶解度の関係から、逆浸透処理で原水の50%の透過率を得るために原水の50%の濃縮水をブローするという低い回収率の運転に留める。

(ii) アルミニウム塩またはマグネシウム塩等を大量に使用する共沈法により脱塩処理するという前処理を行う。

(従来技術の問題点)

前記の従来技術の(ii)では原水の回収率を非常に低いレベルに留める運転をしなければならず、運転費、設備費とも高くなる。従来技術の(iii)では、大量の薬品を使用するので運転費がかかり、しかも多量の共沈スラッジが発生するのでその処理が必要となる。

本発明は従来技術の上記問題点に解決を与え、脱塩処理のように大量の薬品を消費することなく、スラッジの発生も少く、しかも高回収率で良質な水が得られる方法を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

前記目的は、本発明方法により、高硬度のシリカを含む水を逆浸透法により処理するため、逆浸透処理を2段階に分け、その第1段階においてはカルシウム、マグネシウム等の水の硬度

(3)

の逆浸透装置の入口には硫酸等の酸を少量注入してPHを弱酸側にし、第1段階逆浸透処理において炭酸カルシウム等の析出を防止する。そして第1段階逆浸透装置の前またはその透過水側において空気吹込み方式等による脱炭酸塔を設置して炭酸ガスのストリップングを行い、それにより第2段階逆浸透装置入口においてPHを調整するために必要とするアルカリ剤の量の低減を図る。また第2段階逆浸透装置の入口においては、必要に応じ、アルカリ剤の他に炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸カルシウム等の析出を防止するために極く少量のスケール防止剤を添加してもよい。

添付図は本発明方法を実施するフローの1例を示す。

高硬度のシリカを含む原水(1)は原水槽(2)に送られ、原水ポンプ(3)により加圧して送出され、ミクロンフィルター(4)を通過して濾過され、加圧ポンプ(5)によりさらに逆浸透圧力に昇圧されて逆浸透装置(6)に送られ第1段階の逆浸透処理が

(5)

成分を高率で除去するがシリカ分は殆んど通過する逆浸透膜を使用して逆浸透処理を行い、その第2段階においては第1段階処理水に少量のアルカリ剤を添加してPHを上げるか、必要な場合に少量のスケール防止剤を添加するかしてシリカの析出を防止しながら逆浸透処理を行うことにより、達成される。

本発明方法においては、異なつた分離特性を有する逆浸透装置を適切に組合わせ2段階にわたつて逆浸透処理を実施する。

すなわち、第1段階においては、水中の2価イオン(硬度成分等)を高率で除去しシリカ分をあまり除去しない特性を持つ所謂ルーズな逆浸透膜を用いて逆浸透処理を行い、第2段階では第1段階の透過水をアルカリ剤、例えば苛性ソーダ等の添加によりPHを9.0程度に上げて高い脱塩率を有する逆浸透膜を用いて逆浸透処理を行うようにする。

上記の本発明の基本的プロセスの処理を有利に実施するため、付帯的手段として、第1段階

(4)

行なわれる。この際に、第1段階の逆浸透装置(6)の濃縮水側にスケールリングが起らないようにするため、酸注入槽(7)を設け酸注入ポンプ(8)により原水に酸を注入し、逆浸透装置(6)の入口のPHを弱酸側に調整する。ミクロンフィルター(4)は後続の加圧ポンプ(5)、逆浸透装置(6)に目づまり、かみ込みを起させないために前置する。

逆浸透装置において第1段階脱塩処理された透過水(9)は脱炭酸塔(10)に送られ塔内の充填物(11)間を流下する間にブローア(12)により塔内に吹込まれた空気と接触し炭酸ガスが除去される。脱炭された第1段階処理水には、アルカリ剤が貯槽(13)からアルカリ剤注入ポンプ(14)により注入されてPHがアルカリ側に調整され、また必要に応じ少量のスケール防止剤が貯槽(15)からスケール防止剤注入ポンプ(16)により注入されて、第1段階処理水槽(17)に貯められる。

このPH調整されたスケール防止剤を任意に含む第1段階処理水は第2段加圧ポンプ(18)により所要圧力に加圧されて逆浸透装置(19)に送られ第

(6)

2段階の逆浸透処理が行なわれ、第2段階処理水槽側に貯められる。

この本発明方法の処理を行つた処理水は使用目的に必要な処理、例えばPH調整、殺菌等がなされた後、使用点に供給される。

第1段階逆浸透装置(1)の濃縮側の濃縮水は弱酸性、第2段階逆浸透装置(2)の濃縮側の濃縮水はアルカリ性のため、両者を混合し混合濃縮水とすれば、PHは5.8~8.6の中性に調整され、排水としてそのまま放流して差支えない。

尚、外気に塵埃などが含まれる場合は、ブローアークの空気吹込口に適當なフィルタを設備し、あるいは原水ポンプ(3)出口に、酸注入後に、ブローを含む脱炭酸塔設備を設置しその処理水をミクロンフィルタ(4)、加圧ポンプ(5)を経て第1段階逆浸透装置(1)に送るようにしてもよい。後者の場合は、逆浸透装置(1)の透過水(6)は直接貯槽(7)に入れるようにする。

(作用)

本発明方法においては、第1段階逆浸透処理

(7)

(実施例)

本発明方法により、図示例の装置を使用し、高硬度のシリカを含む原水に先ず硫酸を注入して弱酸性として第1段階の逆浸透処理を実施する。その逆浸透膜としては、市場入手できる東レ(株)製品番SU-200RまたはSU-200Sを使用し回収率は90%程度にとる。

第1段階逆浸透処理の透過水は脱炭酸塔で炭酸ガスをストリップングし、苛性ソーダを注入してPH 9.0に調整した安全のためポリリン酸塩系スケール防止剤を3 mg/l添加した上で、第2段階逆浸透処理を実施する。

第2段階逆浸透処理の逆浸透膜としては、合成膜でアルカリ側で使用でき、かつナトリウムイオン、塩素イオン等の1価イオン90%以上除去できる市場入手可能な逆浸透膜、例えば東レ(株)製品番SU 400 R、デュポン社製、品番F-15、B-9等が使用できる。第2段階逆浸透の回収率は回収率を80%程度とし、この高回収率でも、シリカ溶解度を高くしているの

ではカルシウム、マグネシウム、硫酸イオン、リン酸イオン等のスケール生成成分イオンは殆んど除去されるので、スケール生成成分を殆んど含まない透過水が得られる。そしてシリカは第1段階逆浸透装置の透過水側になり透過するので、濃縮水側であまりシリカは濃縮されず、析出は起らず、第1段階逆浸透処理は高い回収率で実施することができる。

上記のように第1段階逆浸透処理でスケール成分が殆んど除去されるので、第2段階逆浸透処理ではその入口側でPHが高くてもスケールの生成が起らない。一方、シリカ溶解度はPHを高くすると著しく上昇し、例えばPHが9.0になると25℃の水温で溶解度は約200 mg/lにもなる。

従つて第2段階逆浸透処理では入口側でアルカリ剤を添加してPHを上げることによりシリカ溶解度を大幅に上昇させ、逆浸透膜として2価イオンのみならず1価イオンおよびシリカを高脱塩率で除去する膜を使用してこれらを除去する処理を行い、高回収率を得ることができる。

(8)

析は起らなかつた。

第1表の1および同2に図示フローに記入の各透過点(A)~(E)における水質を示す。シリカを多く含む原水を本発明方法に従い高回収率でシリカ濃縮によるトラブルを起さずに処理することができる。

第1表の1

項目	単位	A	B	C	D	E
カルシウム	mg/l CaCO ₃	123	123	15	1095	15
マグネシウム	同	62	62	8	548	8
ナトリウム	同	652	652	363	2630	363
カリウム	同	89	89	50	440	50
重炭酸	同	54	5	1	41	1
炭酸	同	0	0	0	0	0
塩素イオン	同	727	727	420	3490	420
硫酸イオン	同	80	129	15	1155	15
リン酸イオン	同	3	3	0	27	0
炭酸ガス	同	5.6	52.6	52.6	52.6	2.3
シリカ	同	42	42	38	78	38

(9)

PH	-	7.5	5.3	5.1	6.2	7.0
水 温	℃	25	25	25	25	25
ランゲリヤ指数	-	-0.6	-	-	-1.1	-

第 2 表の 2

項 目	単位	P	G	H
カルシウム	mg/ℓ CaCO ₃	15	0.5	73
マグネシウム	同	8	0.2	39.2
ナトリウム	同	363.5	22.1	1729.1
カリウム	同	50	3.4	236.4
重炭酸	同	31	0.15	14.9
炭 酸	同	0.2	0.01	1.0
塩素イオン	同	420	25.2	1999.2
硫酸イオン	同	15	0.5	73
リン酸イオン	同	0	0	0
炭酸ガス	同	0	0	0
シリカ	同	38	4.0	174
PH	-	9.0	8.8	9.2
水 温	℃	25	25	25
ランゲリヤ指数	-	-0.9	-	+0.3

03

7. 第 1 段階逆浸透膜 東レ(株)製 SU-200 R
第 2 段階逆浸透膜 東レ(株)製 SU-400 R。)
- ここで第 1 および第 2 段階逆浸透処理の濃縮水シリカ濃度とその条件におけるシリカ溶解度とを第 2 表に示す。

第 2 表

サンプル点	PH	水温 (℃)	シリカ濃度 (mg/ℓ CaCO ₃)	シリカ濃度 (mg/ℓ SiO ₂)	シリカ溶解度 (mg/ℓ SiO ₂)
第 1 段階逆浸透濃縮水	6.2	25	78	94	110
第 2 段階逆浸透濃縮水	9.2	25	174	209	230

こうして高濃度のシリカを含む原水を逆浸透により全体回収率 72 多の高回収率にて処理することができた。また各段階逆浸透処理の濃縮水のシリカ濃度はその条件における溶解度以下のため析出することはない。

実施例においては、原水硬度が高いため、第 2 段階逆浸透処理の入口でスケール防止剤を注入したが、濃縮水ランゲリヤ指数も若干 + 側

03

〔 註 記 〕

- 経過点 A : 原水
経過点 B : 第 1 段階逆浸透装置入口
経過点 C : 第 1 段階逆浸透装置出口
経過点 D : 第 1 段階逆浸透装置濃縮水
経過点 E : 脱炭酸塔出口
経過点 F : 第 2 段階逆浸透装置入口
経過点 G : 第 2 段階逆浸透装置出口
経過点 H : 第 2 段階逆浸透装置濃縮水
- 第 1 表においてシリカは炭酸カルシウム (CaCO₃) 換算値のため、42 mg/ℓ、78 mg/ℓ、174 mg/ℓ、はシリカ換等として各々 50 mg/ℓ、94 mg/ℓ、209 mg/ℓ に相当する。
- 第 1 段階逆浸透装置入口で硫酸 48 mg/ℓ 添加。
- 第 1 段階逆浸透装置出口で脱炭酸処理。
- 第 2 段階逆浸透装置入口で苛性ソーダ 2.0 mg/ℓ、ポリリン酸塩 3.0 mg/ℓ 添加。
- 第 1 段階逆浸透回収率 90 多、第 2 段階逆浸透回収率 80 多、全体回収率 72 多。

04

ある程度なので概く僅かの注入量でよい。

〔 発 明 の 効 果 〕

以上のように、本発明方法によると、シリカを高濃度を含む水を、回収率を低下させたり、脱珪処理を行なつたりすることなく、逆浸透法で高回収率および高率脱塩の処理を行うことができる。

4 図面の簡単な説明

添付図は本発明方法を実施する装置フロー線図の 1 例を示す。

- (1)・・原水、(2)・・原水槽、(3)・・原水ポンプ、(4)・・ミクロンフィルター、(5)・・加圧ポンプ、(6)・・逆浸透装置、(7)・・酸注入槽、(8)・・酸注入ポンプ、(9)・・透過水、(10)・・脱炭酸塔、(11)・・充填物、(12)・・ブローア、(13)・・貯槽、(14)・・アルカリ剤注入ポンプ、(15)・・貯槽、(16)・・スケール防止剤注入ポンプ、(17)・・第 1 段階処理水槽、(18)・・第 2 段階加圧ポンプ、(19)・・逆浸透装置、(20)・・第 2 段階処理水槽、(21)・・濃縮水、(22)・・混合濃縮水、(A) (B) (C) (D)

04

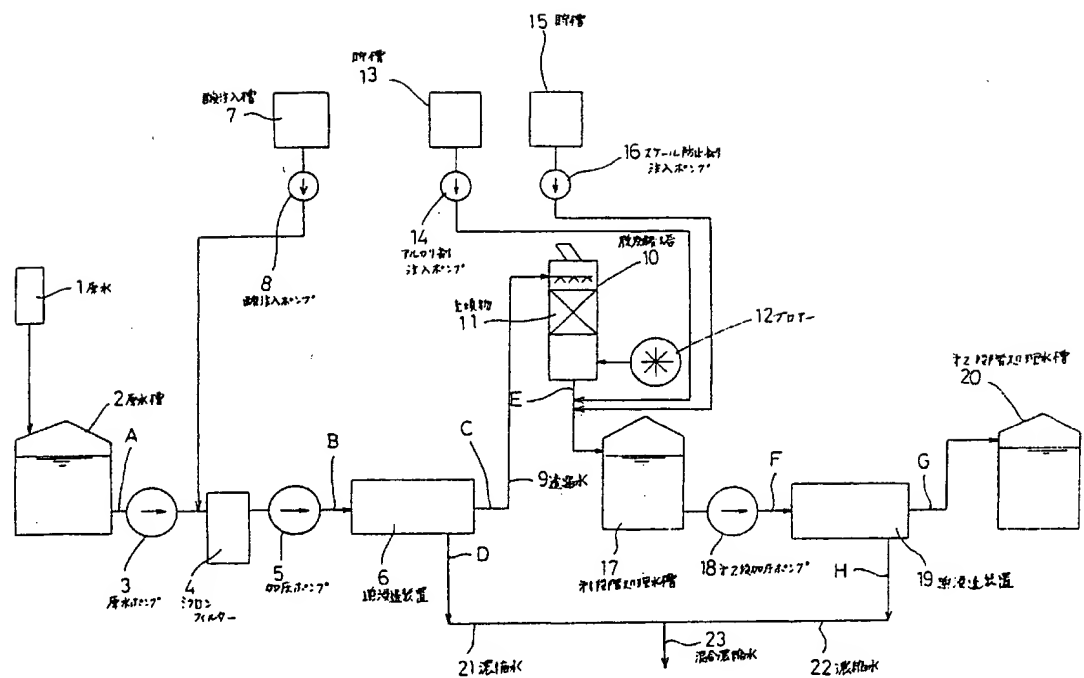
(6) (7) (8) (9) . . . 経過点。

特許出願人代理人氏名

弁理士 角 田 嘉



09



EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 62294484
PUBLICATION DATE : 21-12-87

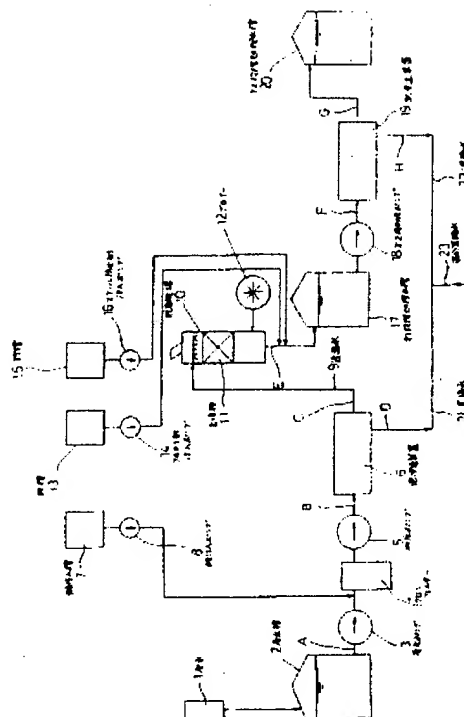
APPLICATION DATE : 13-06-86
APPLICATION NUMBER : 61138486

APPLICANT : SHINKO FUAUDORAA KK;

INVENTOR : MITSUKAMI YOSHIMICHI;

INT.CL. : C02F 1/44 C02F 5/08

TITLE : REVERSE OSMOSIS TREATMENT OF WATER CONTAINING SILICA AT HIGH CONCENTRATION



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain highly desalted water containing no scale and sludge, by performing desalting by reverse osmosis treatment in a first stage wherein an acid is added to water to remove the divalent ion therein and a second stage wherein an alkali agent is added to water to remove silica.

CONSTITUTION: Raw water 1 containing silica at high concn. is pressurized by a pressure pump 5 to raise the pressure thereof to reverse osmosis pressure and sent to a reverse osmosis apparatus 6 to be subjected to first stage reverse osmosis treatment. At this time, an acid is injected in raw water in order to prevent scaling and the pH of raw water at the inlet of the reverse osmosis apparatus 6 is adjusted to weak acidity. The transmitted water 9 from which the hardness components in water such as calcium and magnesium are removed at a high ratio in the first stage is contacted with air in a decarbonator 10 to remove carbon dioxide. An alkali agent is added to the treated water after degassing from a storage tank 10 to raise the pH of the treated water to make it possible to raise silica solubility to a large extent and silica is removed in the reverse osmosis apparatus 19 at a second stage.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

XP-002147896

AN - 1988-033867 [05]

AP - JP19860138486 19860613

CPY - SHIA

DC - D15 J01

DR - 1514-U 1714-U

FS - CPI

IC - C02F1/44 ; C02F5/08

MC - D04-A01E D04-B07F J01-C03A

PA - (SHIA) SHINKO PFAUDLER CO LTD

PN - JP62294484 A 19871221 DW198805 005pp

PR - JP19860138486 19860613

XA - C1988-015312

XIC - C02F-001/44 ; C02F-005/08

AB - J62294484 Reverse osmosis is carried out by (1) removing hardness contents i.e. Ca or Mg with high efficiency while the silica content is passed through the reverse osmosis membrane and (2) adding a small amt. of alkali agent to the treated water to increase the pH of the water or a small amt. of scale inhibitor to prevent silica deposition. The water is then treated again by reverse osmosis.

- **USE/ADVANTAGE** - Used to produce desalinated water for drinking and industrial purposes and ultra-pure water from raw water contg. silica (100 mg/litre) produced in a volcanic loamy soil district. Preliminary removal of silica content is not required. In an example, 48 mg/litre H₂SO₄ was added to a raw water contg. 42 mg/litre silica and the water was treated by backosmosis 2.0 mg/litre NaOH and 3.0 mg/litre polyphosphate scale inhibitor were added, then the water was treated by backosmosis. Desalinated water was recovered with 72% efficiency.(0/1)

**IW - REVERSE OSMOSIS DESALINATE WATER CONTAIN HIGH SILICA CONCENTRATE
REMOVE WATER HARD PASS THROUGH REVERSE OSMOSIS MEMBRANE ADD ALKALI
TREAT REVERSE OSMOSIS**

**IKW - REVERSE OSMOSIS DESALINATE WATER CONTAIN HIGH SILICA CONCENTRATE
REMOVE WATER HARD PASS THROUGH REVERSE OSMOSIS MEMBRANE ADD ALKALI
TREAT REVERSE OSMOSIS**

NC - 001

OPD - 1986-06-13

ORD - 1987-12-21

PAW - (SHIA) SHINKO PFAUDLER CO LTD

**TI - Reverse osmosis desalination of water contg. high silica concn. -
involves removing water hardness, passing through reverse osmosis
membrane, adding, alkali and again treating by reverse osmosis**

XP-002147894

Page: 379

108: 173328q Reverse osmosis process for purification of silica-rich water. Uahigoe, Kenichi; Mitsukami, Yoshimichi (Shinko Pfaudler Co., Ltd.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62,294,484 [87,294,484] (Cl. C02F1/44). 21 Dec 1987. Appl. 86/138,486. 13 Jun 1986: 5 pp. SiO₂-rich water is purified by passing through a 1st SiO₂-permeable reverse-osmosis module for Ca and Mg removal, mixing the permeate with an alkali or a scale inhibitor, and then passing the resulting mixt. through a 2nd reverse osmosis module to give a water useful for drinking and industrial use without SiO₂ pptn. Large permeation rates are achieved without removal of SiO₂ or silicates. Thus, a water contg. Ca 123, Mg 62, Na 652, K 89, H₂CO₃ 54, Cl⁻ 727, SO₄²⁻ 80, PO₄³⁻ 3, CO₂ 3.6, and SiO₂ 42 mg/L and having pH 7.5 was acidified with H₂SO₄ at 49 mg/L and passed through a 1st reverse osmosis module for 90% permeation giving a permeate which was stripped in a decarbonation tower and then adjusted to pH 9.0 with NaOH at 2.0 mg/L with subsequent addn. of polyphosphate-based scale inhibitor at 3 mg/L. The resulting water was passed through a 2nd reverse osmosis module for 80% permeation giving a permeate contg. Ca 0.5, Mg 0.2, Na 22.1, K 3.4, H₂CO₃ 0.1k, Cl⁻ 25.2, SO₄²⁻ 0.5, and SiO₂ 4.0 mg/L and having pH 8.8. The conc. from the 1st and 2nd reverse-osmosis treatments contained 94 mg SiO₂/L at pH 6.2 and 209 mg SiO₂/L at pH 9.2, resp., which were both below SiO₂ soly. of 110 mg SiO₂/L and 230 mg SiO₂/L, resp.